

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-31219

(P2003-31219A)

(43)公開日 平成15年1月31日(2003.1.31)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターマート*(参考)

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

5 H 0 2 9

4/02

4/02

C 5 H 0 5 0

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 19 頁)

(21)出願番号 特願2001-213298(P2001-213298)

(71)出願人 000006688

(22)出願日 平成13年7月13日(2001.7.13)

株式会社ユアサコーポレーション

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号

(72)発明者 岡部 一弥

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株

式会社ユアサコーポレーション内

(72)発明者 塩崎 竜二

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株

式会社ユアサコーポレーション内

(74)代理人 100116182

弁理士 内藤 照雄

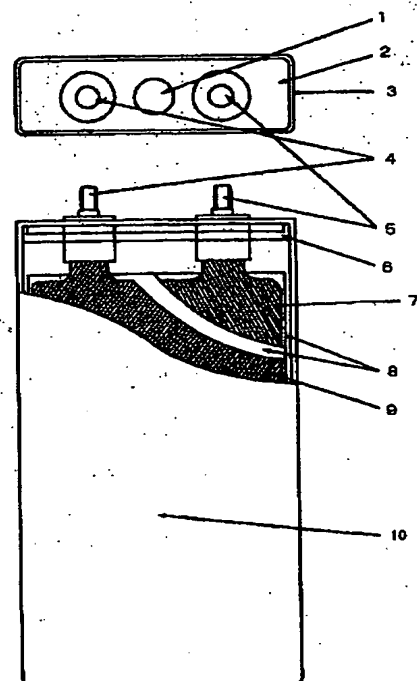
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 正極活物質およびこれを用いた非水電解質二次電池

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 高率充放電性能及び充放電サイクル性能に優れ、高い安全性を有する高エネルギー密度の非水電解質二次電池を作製可能な正極活物質およびこれを用いた非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 組成式 $Li(1+a)[Mn_xNi_yCo_zM_b]O_2$ (M は Mn 、 Ni 、 Co 、 Li 以外の元素) で表され、前記組成式中の係数が下記関係式を満たす複合酸化物を含有する正極活物質。また、この正極活物質を主要構成成分とする正極、セパレータ及び負極を具備する非水電解質二次電池。〔組成式において、 $0 \leq a \leq 0.1$ 、 $-0.1 \leq x-y \leq 0.1$ 、 $y \leq x+z+b$ 、 $0 < z \leq 0.4$ 、 $0.3 \leq x$ 、 $0.3 \leq y$ 、 $x+y+z+b=1$ である。〕



BEST AVAILABLE COPY

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式 $\text{Li}_{1+a}[\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{M}_b]\text{O}_2$ (MはMn、Ni、Co、Li以外の元素) で表され、前記組成式中の係数が下記関係式を満たす複合酸化物を含有する正極活物質。

$$0 \leq a \leq 0.1$$

$$-0.1 \leq x - y \leq 0.1$$

$$y \leq x + z + b$$

$$0 < z \leq 0.4$$

$$0.3 \leq x$$

$$0.3 \leq y$$

$$x + y + z + b = 1$$

【請求項2】 前記複合酸化物が、900℃以上1100℃以下の温度で3時間以上焼成されて得られたものであることを特徴とする請求項1記載の正極活物質。

【請求項3】 前記Mが、B、Al、Mg、Cr及びFeからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であることを特徴とする請求項1又は2記載の正極活物質。

【請求項4】 前記複合酸化物のBET法による比表面積が、0.3~1.5m²/gであることを特徴とする請求項1~3のいずれか一項に記載の正極活物質。

【請求項5】 前記複合酸化物が、CuK α 線を使用した粉末エックス線回折図の2 θ が18.6 \pm 1°、36.6 \pm 1°、37.8 \pm 1°、38.2 \pm 1°、44.3 \pm 1°、48.4 \pm 1°、58.4 \pm 1°、64.2 \pm 1°、64.8 \pm 1°、68.8 \pm 1°にピークを有する結晶構造であることを特徴とする請求項1~4のいずれか一項に記載の正極活物質。

【請求項6】 前記複合酸化物の色相が、JIS標準色票Y05-30Bに比較し、赤方向の色度が低いことを特徴とする請求項1~5のいずれか一項に記載の正極活物質。

【請求項7】 請求項1~6のいずれか一項に記載の正極活物質を主要構成成分とする正極、セパレータ及び負極を具備する非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、正極活物質、および、これを用いた非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池等の非水電解質二次電池は高いエネルギー密度を示し、高電圧であることから小型携帯端末や移動体通信装置などへの電源として広く使用されている。リチウム二次電池用正極活物質には、リチウムの挿入・脱離の繰返しによっても結晶構造が安定で、かつ電気化学的作動容量が大きいことが要求される。

【0003】 現在、作動電圧が4V付近のものとしては、層状構造のリチウムコバルト酸化物(LiCo

2

O₂) やリチウムニッケル酸化物(LiNiO₂)、又はスピネル構造を持つリチウムマンガン酸化物(LiMnO₂、LiMn₂O₄)等を基本構成とするリチウムと遷移金属との複合酸化物が知られている。これら高エネルギー密度を期待できる α -NaFeO₂構造を有する正極活物質の中でも、LiCoO₂等で表されるリチウムコバルト複合酸化物は民生用のリチウムイオン電池などに広く用いられているが、コバルトが希少金属であり、価格が高いといった問題があった。また、LiNiO₂等で表されるリチウムニッケル複合酸化物は高温での安定性に欠けるため、安全性の確保が難しいことなどから実用化には至っていない。また、LiMn₂O₄等で表されるスピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物は、安価で、安全性にも優れた正極活物質であるが、リチウムコバルト複合酸化物に比べて重量当たりのエネルギー密度が70%程度にとどまり、一部で実用化はされているものの、広く民生用途で使用されるには至っていない。

【0004】 一方、LiMnO₂は、原理的に高い容量が期待でき、安全性にも優れるため、広く検討されてきた。前記LiMnO₂の構造としては、 β -NaMnO₂構造を有する斜方晶形構造、及び、層状岩塩構造である α -NaMnO₂構造を有する単斜晶形構造が知られている。

【0005】 前記斜方晶形構造のLiMnO₂は、前記LiMn₂O₄よりも高い容量を期待できるが、充放電を繰り返すと、徐々にスピネル相への転位が生じることから、充放電サイクルに対する安定性に劣るといった問題点があった。また、前記単斜晶構造のLiMnO₂は、高率充放電性能が充分でなく、充放電サイクルに伴う容量低下も大きいことが、例えば、Chiang, Y-M.; Sadoway, D.R.; Jang, Y-I.; Huang, B.; Wang, H. High Capacity, Temperature-Stable Lithium Aluminium Manganese Oxide Cathodes for Rechargeable Batteries. Electrochem. Solid-State Lett. 2(3), 1999, 107-110. に報告されている。

【0006】 これらの問題を解決するため、LiMnO₂のMnをAl、Fe、Co、Ni、Mg又はCrで1-y (0.5 \leq y \leq 1)量置換し、且つ、正極と負極との間に60~100℃にて4.0V~4.8Vの電圧を印可して結晶構造の変化を加速し、高率充放電特性を改善する技術が開示されている(特開2001-23617号公報参照)。しかしながら、これらの技術を用いてもなお、高率充放電特性は十分ではなかった。

【0007】 更に、前記リチウムマンガン酸化物は、その使用に当たって克服すべき技術課題が多い。特に高温時におけるサイクル性能や保存性能が劣るといった問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記問題点

(3)

3

を解決するためになされたものであって、高率充放電性能及び充放電サイクル性能に優れ、高い安全性を有する高エネルギー密度の非水電解質二次電池を作製可能な正極活物質およびこれを用いた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の課題を達成するために、本発明者等は鋭意検討した結果、正極活物質として特定の組成を有する複合酸化物を用いることにより、驚くべきことに、優れた電池特性を備える電池が得られることを見出し、本発明に至った。即ち、本発明の技術的構成は以下によって達成される。尚、本明細書中においてなされる作用機構については推定を含んでおり、その作用機構の正否は、本発明を制限するものではない。

【0010】本発明に係る正極活物質は、請求項1に記載したように、組成式 $Li(1+a)[Mn_xNi_yCo_zM_b]O_2$ (MはMn、Ni、Co、Li以外の元素) で表され、前記組成式中の係数が下記関係式を満たす複合酸化物を含有している。

$$0 \leq a \leq 0.1$$

$$-0.1 \leq x - y \leq 0.1$$

$$y \leq x + z + b$$

$$0 < z \leq 0.4$$

$$0.3 \leq x$$

$$0.3 \leq y$$

$$x + y + z + b = 1$$

このような構成によれば、高率充放電性能及び充放電サイクル性能に優れ、高い安全性を有する高エネルギー密度の非水電解質二次電池を作製可能な正極活物質とすることができる。

【0011】また、本発明に係る正極活物質は、請求項2に記載したように、複合酸化物が、900℃以上1100℃以下の温度で3時間以上焼成されて得られたものであることを特徴としている。このような構成によれば、特に初期容量と充放電サイクル性能とに優れた非水電解質二次電池を作製可能な正極活物質とすることができる。

【0012】また、本発明者らは、前記Mが、B、Al、Mg、Cr及びFeからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であることによって、特に高率放電性能に優れた非水電解質二次電池を作製できることを見出した。よって、請求項3に係る正極活物質は、Mが、B、Al、Mg、Cr及びFeからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であることを特徴としている。

【0013】また、本発明に係る正極活物質は、請求項4に記載したように、複合酸化物のBET法による比表面積が、0.3~1.5 m²/gであることを特徴としている。このような構成によれば、特に高率放電特性と充放電サイクル性能とに優れた非水電解質二次電池を作製可能な正極活物質とすることができる。

4

【0014】また、本発明に係る正極活物質は、請求項5に記載したように、複合酸化物が、CuK α 線を使用した粉末エックス線回折図の2 θ が18.6 \pm 1°、36.6 \pm 1°、37.8 \pm 1°、38.2 \pm 1°、44.3 \pm 1°、48.4 \pm 1°、58.4 \pm 1°、64.2 \pm 1°、64.8 \pm 1°、68.8 \pm 1°にピークを有する結晶構造であることを特徴としている。このような構成によれば、特に充放電サイクル性能に優れた非水電解質二次電池を作製可能な正極活物質とすることができる。

【0015】また、本発明に係る正極活物質は、請求項6に記載したように、複合酸化物の色相が、JIS標準色票Y05-30Bに比較し、赤方向の色度が低いことを特徴としている。このような構成によれば、特に充放電の容量が確実に確保された非水電解質二次電池を作製可能な正極活物質とすることができる。

【0016】また、本発明に係る非水電解質二次電池によれば、請求項7に記載したように、本発明に係る正極活物質を主要構成成分とする正極、セパレータ及び負極を具備することを特徴としているので、高率充放電性能及び充放電サイクル性能に優れ、高い安全性を有する高エネルギー密度の非水電解質二次電池とすることができる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、詳細に本発明を説明する。本発明に係る非水電解質電池は、正極活物質を主要構成成分とする正極と、炭素質材料を主要構成成分とする負極と、電解質塩が非水溶媒に含有された非水電解質とから構成され、一般的には、正極と負極との間に、セパレータが設けられる。

【0018】本発明において、正極を構成する正極活物質は、組成式 $Li(1+a)[Mn_xNi_yCo_zM_b]O_2$ (MはMn、Ni、Co、Li以外の元素) で表され、前記組成式中の係数が下記関係式を満たす複合酸化物を含有することを要件とする。

$$0 \leq a \leq 0.1$$

$$-0.1 \leq x - y \leq 0.1$$

$$y \leq x + z + b$$

$$0 < z \leq 0.4$$

$$0.3 \leq x$$

$$0.3 \leq y$$

$$x + y + z + b = 1$$

【0019】上記組成式は、本発明者等が、比較的優れたサイクル性能を示すLiMnO₂に着目し、次に、Mnを置換する元素として、高放電容量が期待できるNiを選択した。その結果、置換量を50%としたLiMn_{0.5}Ni_{0.5}O₂では、従来のリチウムイオン電池との互換性に優れた4.3V~3.0Vという作動電位が得られること、及び、140mAh/gという高い放電容量が得られることを確認した。しかしながら、LiCoO

(4)

5

2に比べて容量が少なく、充放電サイクル性能及び高率充放電性能が十分ではなかった。そこで、本発明者等は、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ を合成する際の焼成条件、更に添加するLi、Mn、Ni以外の異種金属元素の種類と組成比率等について鋭意検討を重ねたところ、同一組成の複合酸化物ながらも、焼成条件によって、得られる結晶粉末の色や結晶の構造が大きく異なり、結晶の形態によっては放電容量や充放電サイクル性能を大きく改善できることが判った。そして更に放電容量の向上を試み、前記構造の $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ を基本骨格として、Mn、Ni以外の異種元素を加えた系について鋭意検討した結果、驚くべきことに、前記異種金属元素としてCoを選択した場合、具体的には160~165mAh/gの放電容量が得られるといった放電容量の大幅な向上と共に、高率充放電性能についても大きく向上することを見出し、決定されたものである。尚、これは、Coを添加した場合、更に構造を安定化させる効果があり、このため、結晶構造物からのリチウムの引き抜き反応が、より卑な電位で進行しやすくなった結果、充放電容量が向上したものと考えられる。

【0020】上記組成式において、 $0 \leq a \leq 0.1$ を満足する場合、焼成時に結晶が成長しやすく、焼成時間が短縮できる。好ましくは、aは0以上、0.04以下である。Liが0より少ない場合、電池の内部抵抗を増加させるためか、殆ど放電容量が得られなくなる。一方、aが大きくなると0.1迄は放電容量を維持するが、高率放電性能が低下する傾向が得られる。すなわち、Liを多く加えたものは造粒しやすく、正極活物質の比表面積が低下することによって電池の内部抵抗が増加し、高率放電時の容量が低下するものと考えられる。

【0021】上記組成式において、 $-0.1 \leq x - y \leq 0.1$ の場合のみ安定な結晶構造が得られ、 $y \leq x + z + b$ の関係式を満足する場合、高い安全性が得られる。前記安全性は、 $x + z + b$ の値が大きいほど高く、好ましくは0.6以上である。これらの関係式は、複合酸化物を構成するNiの量を特定の条件下に抑制するものであり、これによって、高い安全性をも備えた正極活物質とし得る。

【0022】また、上記組成式において、 $0 < z \leq 0.4$ 、好ましくはzは0.3以下である。この関係式は、Co（コバルト）の量を規定するものであるが、Coは少量で結晶化を促進し、劇的に容量を増加させる効果を有するものの、多くなるほど安全性が不安定となる為に上記範囲とする必要がある。

【0023】更に上記組成式において、 $0.3 \leq x$ であり、また $0.3 \leq y$ であることを要件とするが、これはxが小さすぎると、Mn（マンガン）の量が少なすぎ、 LiNiO_2 の特性が勝るためか安全性が低下する傾向があり、yが小さすぎると、Ni（ニッケル）の量が少なすぎ、 LiMnO_2 の特性が勝るためか充放電サイク

6

ル性能が低下する傾向があるためである。

【0024】尚、 $x + y + z + b = 1$ である。これは、複合酸化物が安定な層状構造を維持するために必要であるためである。又、Liの組成比は $1 + a$ であるが、これは焼成後の組成比である。

【0025】上記組成式を構成する異種元素Mは、Mn、Ni、Co、Li以外の元素であれば特に限定されるものではないが、Mnと置換しうる元素が好ましい。例えば、B、Be、V、C、Si、P、Sc、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Sr、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Pb、Bi、Fe、Cr、Ti、Zr、Nb、Y、Al、Na、K、Mg、Ca、Cs、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb等が挙げられる。なかでも、B、Al、Mg、Cr又はFeのいずれかをを用いると、高率放電性能に特に顕著な効果が得られるため、特に好ましい。

【0026】これら異種元素Mは、高率充放電特性を改善するため、意図的に組成をずらすために用いられるものであり、その量については、上記関係式を満足するのに加えて、更に $z + b < x + y$ を満足するのが好ましい。また、特に $0 < z + b \leq 0.4$ を満足するのが好ましく、とりわけ $0.05 \leq b$ を満足するのが好ましい。これらの式を満足することによって、より高い安全性を示すことができる。

【0027】この作用効果については必ずしも明らかではないが、前記異種元素の大きさが、Mn元素やNi元素の大きさと異なるため、正極活物質を構成している層状構造に影響し、Liイオンの移動経路へ影響を及ぼし、イオン伝導を良好にする効果をもたらしたものと考えられる。また、Mn、Ni以外の異種元素は、その元素の原子半径、即ち大きさが異なることから、大きさの異なる元素の存在により、充放電に伴う活物質結晶の膨張収縮歪みを緩和したものと考えられる。

【0028】上記組成式で表される複合酸化物は、BET法による比表面積が $0.3 \sim 1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのが好ましい。比表面積が低すぎると、充放電サイクル性能には問題がないものの、高率放電性能が劣る傾向があり、逆に比表面積が高くなりすぎると、充放電サイクル性能が劣る傾向がある。従って、比表面積を上記範囲にすることによって、より優れた高率放電特性と高いサイクル性能とを兼ね備えた性能を得ることができる。

【0029】また、本発明に用いる複合酸化物は、CuK α 線を使用した粉末エックス線回折の 2θ が $18.6 \pm 1^\circ$ 、 $36.6 \pm 1^\circ$ 、 $37.8 \pm 1^\circ$ 、 $38.2 \pm 1^\circ$ 、 $44.3 \pm 1^\circ$ 、 $48.4 \pm 1^\circ$ 、 $58.4 \pm 1^\circ$ 、 $64.2 \pm 1^\circ$ 、 $64.8 \pm 1^\circ$ 、 $68.8 \pm 1^\circ$ にピークを有する結晶構造であるのが好ましい。この結晶構造を有する場合には、優れたサイクル性能が得られる。この作用効果については明らかではないが、前記粉

(5)

7

末エックス線回折パターンを示す結晶は、歪みが少なく、結晶の構造自体が安定であるためであると考えられる。

【0030】更に、本発明に用いる複合酸化物の色相が、JIS標準色票Y05-30B（マンセル値5R3/1）に比較し、赤方向の色度が低いのが好ましい。ここで、「赤方向の色度が低い」とは赤色が薄い事を示す。赤方向の色度が低い（赤くない）場合、焼成が十分であることを意味し、充放電に際してより高容量が得られる傾向があり、逆に色相に於いて赤方向の色度が高い（赤い）場合、焼成が不十分であったり、焼成によってLiやNiが揮発する為に組成がずれていることを意味し、充放電の容量が少なくなる傾向がある。

【0031】また、本発明に用いる正極活物質の主構成物質である複合酸化物の粒子径は、限定されるものではないが、小さいほど比表面積が増えるため出力特性は出やすくなり、その他の性能、特に保存性能の低下を防ぐので、また電極作製時の塗工性を考慮して、粒子径 $D_{50}=5\sim30\mu\text{m}$ 、好ましくは $9\sim10\mu\text{m}$ であるのが望ましい。尚、粒子径とは、結晶の1次粒子粒径を示すものでなく、2次粒子の粒径を示すものである。

【0032】本発明に用いる複合酸化物は、上記組成式を有し、上記関係式を満足するものであれば、その製造方法は特に限定されるものではないが、例えば、Li、Mn、Ni、Co、及びMを微細粉砕して焼成する方法や、酸性水溶液に溶解した原料をpHを変化させ共沈させる方法等が挙げられる。好ましくは、元素置換を完全に行うために 950°C 以上、焼成時のLi揮発の制御がしやすい 1100°C 以下で、3時間以上、好ましくは元素置換を完全にするためと、焼成時の造粒によって比表面積を適度に小さくするために10時間以上行ったものが好ましい。

【0033】本発明の非水電解質二次電池を構成する非水電解質は、通常電解質塩が非水溶媒に含有されたものであり、一般にリチウム電池等への使用が提案されているものが使用可能である。非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状炭酸エステル類； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状エステル類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；辛酸メチル、酢酸メチル、酪酸メチル等の鎖状エステル類；テトラヒドロフランまたはその誘導体；1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 4-ジブトキシエタン、メチルジグリム等のエーテル類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジオキソランまたはその誘導体；エチレンスルフィド、スルホラン、スルトンまたはその誘導体等の単独またはそれら2種以上の混合物等を挙げることができるが、こ

8

れらに限定されるものではない。

【0034】電解質塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 NaClO_4 、 NaI 、 NaSCN 、 NaBr 、 KClO_4 、 KSCN 等のリチウム(Li)、ナトリウム(Na)またはカリウム(K)の1種を含む無機イオン塩、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-maleate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-benzoate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-phthalate}$ 、ステアリルスルホン酸リチウム、オクチルスルホン酸リチウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム等の有機イオン塩等が挙げられ、これらのイオン性化合物を単独、あるいは2種類以上混合して用いることが可能である。

【0035】更に、 LiBF_4 と $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ のようなパーフルオロアルキル基を有するリチウム塩とを混合して用いることにより、さらに電解質の粘度を下げるので、低温特性をさらに高めることができ、より望ましい。

【0036】非水電解質における電解質塩の濃度としては、高い電池特性を有する非水電解質電池を確実に得るために、 $0.1\text{mol/l}\sim5\text{mol/l}$ が好ましく、さらに好ましくは、 $1\text{mol/l}\sim2.5\text{mol/l}$ である。

【0037】本発明の非水電解質二次電池の正極には上記した特定の複合酸化物で構成された電極が、負極には炭素質材料、特に初期充電効率の良い黒鉛化度の高いグラファイトで構成された電極が好適に使用される。

【0038】正極の主要構成成分である正極活物質としては、上述した複合酸化物に加え、その他のリチウム含有遷移金属酸化物などを単独あるいは混合して用いると、高いエネルギー密度や高い安全性が得られるので、好ましい。その他のリチウム含有遷移金属酸化物としては、一般式 Li_xMX_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{X}_2$ (M、NはIからVIII族の金属、Xは酸素、硫黄などのカルコゲン化合物を示す。)であり、例えば $\text{Li}_y\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (Mは、IからVIII族の金属 (例えば、Li、Ca、Cr、Ni、Fe、Coの1種類以上の元素) 等が挙げられる。該リチウム含有遷移金属酸化物の異種元素置換量を示すx値については置換できる最大量まで有効であるが、好ましくは放電容量の点から $0\leq x\leq 1$ である。また、リチウム量を示すy値についてはリチウムを可逆的に利用しうる最大量が有効であり、好ましくは放電容量の点から $0\leq y\leq 2$ である。)が挙げら

(6)

9

れるが、これらに限定されるものではない。

【0039】また、本発明による複合酸化物に他の正極活物質をさらに混合して用いてもよく、他の正極活物質としては、 CuO 、 Cu_2O 、 Ag_2O 、 CuS 、 CuSO_4 等のI族金属化合物、 TiS_2 、 SiO_2 、 SnO 等のIV族金属化合物、 V_2O_5 、 V_6O_{12} 、 VO_x 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 等のV族金属化合物、 CrO_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 MoS_2 、 WO_3 、 SeO_2 等のVI族金属化合物、 MnO_2 、 Mn_2O_3 等のVII族金属化合物、 Fe_2O_3 、 FeO 、 Fe_3O_4 、 Ni_2O_3 、 NiO 、 CoO_3 、 CoO 等のVIII族金属化合物等で表される、例えばリチウム-コバルト系複合酸化物やリチウム-マンガン系複合酸化物等の金属化合物、さらに、ジスルフィド、ポリピロール、ポリアニリン、ポリパラフェニレン、ポリアセチレン、ポリアセン系材料等の導電性高分子化合物、擬グラファイト構造炭素質材料等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0040】正極は、複合酸化物を導電剤および結着剤、さらに必要に応じてフィラーと混練して正極合剤とした後、この正極合剤を集電体としての箔やラス板等に塗布、または圧着して50℃～250℃程度の温度で、2時間程度加熱処理することにより好適に作製される。

【0041】負極材料としては、リチウム金属、リチウム合金（リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-スズ、リチウム-アルミニウム-スズ、リチウム-ガリウム、およびウッド合金等のリチウム金属含有合金）の他、リチウムを吸蔵・放出可能な合金、炭素材料（例えばグラファイト、ハードカーボン、低温焼成炭素、非晶質カーボン等）等が挙げられる。これらの中でもグラファイトは、金属リチウムに極めて近い作動電位を有するので電解質塩としてリチウム塩を採用した場合に自己放電を少なくでき、かつ充放電における不可逆容量を少なくできるので、負極材料として好ましい。例えば、人造黒鉛、天然黒鉛が好ましい。特に、負極活物質粒子表面を不定形炭素等で修飾してあるグラファイトは、充電中のガス発生が少ないことから望ましい。

【0042】以下に、好適に用いることのできるグラファイトのエクス線回折等による分析結果を示す；

格子面間隔 (d_{002}) 0.333～0.350 nm

a軸方向の結晶子の大きさ L_a 20 nm 以上

c軸方向の結晶子の大きさ L_c 20 nm 以上

真密度 2.00～2.25 g/cm³

また、グラファイトに、スズ酸化物、ケイ素酸化物等の金属酸化物、リン、ホウ素、アモルファスカーボン等を添加して改質を行うことも可能である。特に、グラファイトの表面を上記の方法によって改質することで、電解質の分解を抑制し電池特性を高めることが可能であり望ましい。さらに、グラファイトに対して、リチウム金属、リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-スズ、リチウム-アルミニウム-スズ、リチウム-ガ

10

リウム、およびウッド合金等のリチウム金属含有合金等を併用することや、あらかじめ電気化学的に還元することによってリチウムが挿入されたグラファイト等も負極活物質として使用可能である。

【0043】正極活物質の粉体及び負極材料の粉体は、平均粒子サイズ100 μm以下であることが望ましい。特に、正極活物質の粉体は、非水電解質電池の高出力特性を向上する目的で10 μm以下であることが望ましい。粉体を所定の形状で得るためには粉碎機や分級機が用いられる。例えば乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、旋回気流型ジェットミルや篩等が用いられる。粉碎時には水、あるいはヘキサン等の有機溶剤を共存させた湿式粉碎を用いることもできる。分級方法としては、特に限定はなく、篩や風力分級機などが、乾式、湿式ともに必要に応じて用いられる。

【0044】以上、正極及び負極の主要構成成分である正極活物質および負極材料について詳述したが、前記正極及び負極には、前記主要構成成分の他に、導電剤、結着剤、増粘剤、フィラー等が、他の構成成分として含有されてもよい。

【0045】導電剤としては、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば限定されないが、通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等）、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金等）粉、金属繊維、導電性セラミックス材料等の導電性材料を1種またはそれらの混合物として含ませることができる。

【0046】これらの中で、導電剤としては、電子伝導性及び塗工性の観点よりアセチレンブラックが望ましい。導電剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して0.1重量%～50重量%が好ましく、特に0.5重量%～30重量%が好ましい。特にアセチレンブラックを0.1～0.5 μmの超微粒子に粉碎して用いると必要炭素量を削減できるため望ましい。これらの混合方法は、物理的な混合であり、その理想とするところは均一混合である。そのため、V型混合機、S型混合機、擂かい機、ボールミル、遊星ボールミルといったような粉体混合機を乾式、あるいは湿式で混合することが可能である。

【0047】前記結着剤としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー (EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム (SBR)、フッ素ゴム等のゴム弾性を有するポリマーを1種または2種以上の混合物として用いることができる。結着剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して1～50重量%が好ましく、特に2～30重量

(7)

11

%が好ましい。

【0048】前記増粘剤としては、通常、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等の多糖類等を1種または2種以上の混合物として用いることができる。また、多糖類の様にリチウムと反応する官能基を有する増粘剤は、例えばメチル化する等してその官能基を失活させておくことが望ましい。増粘剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して0.5～10重量%が好ましく、特に1～2重量%が好ましい。

【0049】フィラーとしては、電池性能に悪影響を及ぼさない材料であれば何でも良い。通常、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、無定形シリカ、アルミナ、ゼオライト、ガラス、炭素等が用いられる。フィラーの添加量は、正極または負極の総重量に対して添加量は30重量%以下が好ましい。

【0050】正極および負極は、前記粉体（正極の場合は、正極活物質の粉体であり、負極の場合は、負極材料の粉体である）と導電剤と結着剤とをN-メチルピロリドン、トルエン等の有機溶媒に混合させた後、得られた混合液を下記に詳述する集電体の上に塗布し、乾燥することによって、好適に作製される。前記塗布方法については、例えば、アプリケーションロールなどのローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンコーティング、バーコート等の手段を用いて任意の厚みおよび任意の形状に塗布することが望ましいが、これらに限定されるものではない。

【0051】集電体としては、構成された電池において悪影響を及ぼさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極用集電体としては、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス等の他に、接着性、導電性および耐酸化性向上の目的で、アルミニウムや銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。負極用集電体としては、銅、ニッケル、鉄、ステンレス鋼、チタン、アルミニウム、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス、Al-Cd合金等の他に、接着性、導電性、耐還元性を向上させる目的で、銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。これらの材料については表面を酸化処理することも可能である。

【0052】集電体の形状については、フォイル状の他、フィルム状、シート状、ネット状、パンチ又はエキスパンドされた物、ラス体、多孔質体、発砲体、繊維群の形成体等が用いられる。厚みの限定は特にないが、1～500 μ mのものが好適に用いられる。これらの集電体の中で、正極としては、耐酸化性に優れているアルミニウム箔が、負極としては、耐還元性、且つ電導性に優れ、安価な銅箔、ニッケル箔、鉄箔、およびそれらの一部を含む合金箔を使用することが好ましい。さらに、粗面表面粗さが0.2 μ m Ra以上の箔であることが好ま

12

しく、これにより正極活物質または負極活物質と集電体との密着性は優れたものとなる。よって、このような粗面を有することから、電解箔を使用するのが好ましい。特に、ハナ付き処理を施した電解箔は最も好ましい。さらに、該箔に、上記正極活物質又は負極材料、導電剤、結着剤および有機溶媒等を混合した混合液を両面塗工する場合、箔の表面粗さが同じ、またはほぼ等しいことが望まれる。

【0053】非水電解質電池用セパレータとしては、優れたレート特性を示す多孔膜や不織布等を、単独あるいは併用することが好ましい。非水電解質電池用セパレータを構成する材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等に代表されるポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等に代表されるポリエステル系樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-フルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロアセトン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体等を挙げることができる。

【0054】非水電解質電池用セパレータの空孔率は強度の観点から98体積%以下が好ましい。また、充放電特性の観点から空孔率は20体積%以上が好ましい。

【0055】また、非水電解質電池用セパレータは、例えばアクリロニトリル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、メチルメタアクリレート、ビニルアセテート、ビニルピロリドン、ポリフッ化ビニリデン等のポリマーと電解質とで構成されるポリマーゲルを用いてもよい。

【0056】本発明の非水電解質二次電池における非水電解質を上記のようにゲル状態で用いると、漏液を防止する効果がある点で好ましい。

【0057】さらに、非水電解質電池用セパレータは、上述したような多孔膜や不織布等とポリマーゲルを併用して用いると、電解質の保液性が向上するため望ましい。即ち、ポリエチレン微孔膜の表面及び微孔壁面に厚さ数 μ m以下の親溶媒性ポリマーを被覆したフィルムを形成し、前記フィルムの微孔内に電解質を保持させることで、前記親溶媒性ポリマーがゲル化する。

【0058】前記親溶媒性ポリマーとしては、ポリフッ化ビニリデンの他、エチレンオキシド基やエステル基等を有するアクリレートモノマー、エポキシモノマー、イソシアナート基を有するモノマー等が架橋したポリマー

(8)

13

等が挙げられる。該モノマーは、ラジカル開始剤を併用して加熱や紫外線(UV)を用いたり、電子線(EB)等の活性光線等を用いて架橋反応を行わせることが可能である。

【0059】前記親溶媒性ポリマーには、強度や物性制御の目的で、架橋体の形成を妨害しない範囲の物性調整剤を配合して使用することができる。前記物性調整剤の例としては、無機フィラー類(酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化鉄などの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの金属炭酸塩)、ポリマー類(ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート等)等が挙げられる。前記物性調整剤の添加量は、架橋性モノマーに対して通常50重量%以下、好ましくは20重量%以下である。

【0060】前記アクリレートモノマーについて例示すると、二官能以上の不飽和モノマーが好適に挙げられ、より具体例には、2官能(メタ)アクリレート(エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、アジピン酸・ジネオペンチルグリコールエステルジ(メタ)アクリレート、重合度2以上のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、重合度2以上のポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレン/ポリオキシプロピレン共重合体のジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ(メタ)アクリレート等)、3官能(メタ)アクリレート(トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンのエチレンオキシド付加物のトリ(メタ)アクリレート、グリセリンのプロピレンオキシド付加物のトリ(メタ)アクリレート、グリセリンのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物のトリ(メタ)アクリレート等)、4官能以上の多官能(メタ)アクリレート(ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジグリセリンヘキサ(メタ)アクリレート等)が挙げられる。これらのモノマーを単独もしくは、併用して用いることができる。

【0061】前記アクリレートモノマーには、物性調整等の目的で1官能モノマーを添加することもできる。前記一官能モノマーの例としては、不飽和カルボン酸(アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、けい皮酸、ビニル安息香酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、メチレンマロン酸、アコニット酸等)、不飽和スルホン酸(スチレンスルホン酸、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等)またはそれらの塩(Li塩、Na塩、K塩、アンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩等)、またこれらの不飽和カルボン酸をC1~C18の脂肪族または脂環式

14

アルコール、アルキレン(C2~C4)グリコール、ポリアルキレン(C2~C4)グリコール等で部分的にエステル化したもの(メチルマレート、モノヒドロキシエチルマレート、など)、およびアンモニア、1級または2級アミンで部分的にアミド化したもの(マレイン酸モノアミド、N-メチルマレイン酸モノアミド、N,N-ジエチルマレイン酸モノアミドなど)、(メタ)アクリル酸エステル(C1~C18の脂肪族(メチル、エチル、プロピル、ブチル、2-エチルヘキシル、ステアシル等)アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル、またはアルキレン(C2~C4)グリコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等)およびポリアルキレン(C2~C4)グリコール(ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール)と(メタ)アクリル酸とのエステル];(メタ)アクリルアミドまたはN-置換(メタ)アクリルアミド[(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等];ビニルエステルまたはアリルエステル[酢酸ビニル、酢酸アリル等];ビニルエーテルまたはアリルエーテル[ブチルビニルエーテル、ドデシルアリルエーテル等];不飽和ニトリル化合物[(メタ)アクリロニトリル、クロトンニトリル等];不飽和アルコール[(メタ)アリルアルコール等];不飽和アミン[(メタ)アリルアミン、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等];複素環含有モノマー[N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン等];オレフィン系脂肪族炭化水素[エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンテン、(C6~C50)α-オレフィン等];オレフィン系脂環式炭化水素[シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、ノルボルネン等];オレフィン系芳香族炭化水素[スチレン、α-メチルスチレン、スチルベン等];不飽和イミド[マレイミド等];ハロゲン含有モノマー[塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン等]等が挙げられる。

【0062】前記エポキシモノマーについて例示すると、グリシジルエーテル類(ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、フェノールノボラックグリシジルエーテル、クレゾールノボラックグリシジルエーテル等)、グリシジルエステル類(ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等)、グリシジリアミン類(トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジルジアミノフェニルメタン等)、線状脂肪族エポキシサイド類(エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油等)、脂環族エポキシサイド類(3,4エポキシ-6メチルシクロヘキシルメチルカルボキシレート、3,4エポキシシクロヘキシルメチルカルボキシレート等)等が挙げられ

(9)

15

る。これらのエポキシ樹脂は、単独もしくは硬化剤を添加して硬化させて使用することができる。

【0063】前記硬化剤の例としては、脂肪族ポリアミン類 {ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、3, 9-(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトロオキサスピロ [5, 5] ウンデカン等}、芳香族ポリアミン類 {メタキシレンジアミン、ジアミノフェニルメタン等}、ポリアミド類 {ダイマー酸ポリアミド等}、酸無水物類 {無水フタル酸、テトラヒドロメチル無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水メチルナジック酸}、フェノール類 {フェノールノボラック等}、ポリメルカプタン {ポリサルファイド等}、第三アミン類 {トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等}、ルイス酸錯体 {三フッ化ホウ素・エチルアミン錯体等} 等が挙げられる。

【0064】前記イソシアナート基を有するモノマーについて例示すると、トルエンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアナート、2, 2, 4 (2, 2, 4)-トリメチル-ヘキサメチレンジイソシアナート、p-フェニレンジイソシアナート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、3, 3'-ジメチルジフェニル4, 4'-ジイソシアナート、ジアニシジイソシアナート、m-キシレンジイソシアナート、トリメチルキシレンジイソシアナート、イソフォロンジイソシアナート、1, 5-ナフタレンジイソシアナート、trans-1, 4-シクロヘキシルジイソシアナート、リジンジイソシアナート等が挙げられる。

【0065】前記イソシアナート基を有するモノマーを架橋するにあたって、ポリオール類およびポリアミン類 [2官能化合物 {水、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等}、3官能化合物 {グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、トリエタノールアミン等}、4官能化合物 {ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、テトラメチロールシクロヘキサン、メチルグルコシド等}、5官能化合物 {2, 2, 6, 6-テトラキス (ヒドロキシメチル) シクロヘキサノール、ジエチレントリアミンなど}、6官能化合物 {ソルビトール、マンニトール、ズルシトール等}、8官能化合物 {スクロース等}]、およびポリエーテルポリオール類 {前記ポリオールまたはポリアミンのプロピレンオキシドおよび/またはエチレンオキシド付加物}、ポリエステルポリオール [前記ポリオールと多塩基酸 {アジピン酸、o, m, p-フタル酸、コハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、リシノール酸} との縮合物、ポリカプロラクトンポリオール {ポリε-カプロラクトン等}、ヒドロキシカルボン酸の重縮合物等] 等、

16

活性水素を有する化合物を併用することができる。

【0066】前記架橋反応にあたって、触媒を併用することができる。前記触媒について例示すると、有機スズ化合物類、トリアルキルホスフィン類、アミン類 [モノアミン類 {N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエチルアミン等}、環状モノアミン類 {ピリジン、N-メチルモルホリン等}、ジアミン類 {N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル1, 3-ブタンジアミン等}、トリアミン類 {N, N, N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン等}、ヘキサミン類 {N, N, N', N'-テトラ (3-ジメチルアミノプロピル)-メタンジアミン等}、環状ポリアミン類 {ジアザビシクロオクタン (DABCO)、N, N'-ジメチルピペラジン、1, 2-ジメチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ (5, 4, 0) ウンデセン-7 (DBU) 等} 等、およびそれらの塩類等が挙げられる。

【0067】本発明に係る非水電解質二次電池は、電解質を、例えば、非水電解質電池用セパレータと正極と負極とを積層する前または積層した後に注液し、最終的に、外装材で封止することによって好適に作製される。また、正極と負極とが非水電解質電池用セパレータを介して積層された発電要素を巻回してなる非水電解質電池においては、電解質は、前記巻回の前後に発電要素に注液されるのが好ましい。注液法としては、常圧で注液することも可能であるが、真空含浸方法や加圧含浸方法も使用可能である。

【0068】非水電解質二次電池の外装体の材料としては、ニッケルメッキした鉄やステンレススチール、アルミニウム、金属樹脂複合フィルム等が一例として挙げられる。例えば、金属箔を樹脂フィルムで挟み込んだ構成の金属樹脂複合フィルムが好ましい。前記金属箔の具体例としては、アルミニウム、鉄、ニッケル、銅、ステンレス鋼、チタン、金、銀等、ピンホールのない箔であれば限定されないが、好ましくは軽量且つ安価なアルミニウム箔が好ましい。また、電池外部側の樹脂フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ナイロンフィルム等の突き刺し強度に優れた樹脂フィルムを、電池内部側の樹脂フィルムとしては、ポリエチレンフィルム、ナイロンフィルム等の、熱融着可能であり、かつ耐溶剤性を有するフィルムが好ましい。

【0069】非水電解質二次電池の構成については特に限定されるものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレータを有するコイン電池やボタン電池、さらに、正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池、角型電池、扁平型電池等が一例として挙げられる。

【0070】

【実施例】以下に、実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の記載により限定されるも

(10)

17

のではない。

【0071】（実施例1）硝酸マンガ、硝酸ニッケル及び硝酸コバルトを、 $Mn : Ni : Co$ の原子比が9 : 9 : 2の割合となるように混合し、これを硝酸に加え、熱を加えながら攪拌し、完全に溶解させた。次に、硝酸を蒸発させ、混合塩を得た。該混合塩に水酸化リチウム粉末を添加し、ボールミルにて混合後、1000℃で12時間、酸素雰囲気下で焼成した後、分級して $D_{50} = 20 \mu m$ の粉末とした。BET法で測定した比表面積は $0.90 m^2/g$ であった。

【0072】該粉末の $Cu K\alpha$ 線によるエックス線回折測定の結果、 2θ は、18.56度、36.56度、37.76度、38.24度、44.32度、48.4度、58.4度、64.16度、64.8度、68.8度に回折ピークが認められ、空間群 $R\bar{3}m$ に属する層状構造と思われる結晶性の高い単相が合成できていることがわかった。該粉末のエックス線回折図を図1に示す。元素分析の結果、該粉末の組成は $LiMn_{0.45}Ni_{0.45}Co_{0.1}O_2$ であることがわかった。

【0073】次いで、得られた該粉末の色相を測定し、標準色票と比較した。色相の測定に用いた測定機は、ミノルタ株式会社製カラーリーダーCR10とした。前記測定機のリファレンスとして、常にJIS標準色票YN-30（マンセル値N3）を用いた。測定結果は、前記リファレンスに対して、明度は白い方を dL^* の正の値、黒い方を dL^* の負の値で、色相が赤い方を da^* の正の値で、緑色が強い方（赤色が弱い方）を da^* の負の値で、また、色相が黄色い方を db^* の正の値で、青色が強い方（黄色が弱い方）を db^* の負の値で与えられる。

【0074】粉末を測定する場合には、前記粉体の平面を出すために、凹部を設けたアルミ板のサンプルホルダーの前記凹部内に測定用粉末を配置し、薄い平面石英ガラス板を上部に覆った。前記凹部内に配置する粉末の量は、前記石英ガラス板によって押さえられたときに前記石英ガラス板上面から見て該前記石英ガラス板と粉末との間に目視しうる程度のマクロな空隙を生じない程度に充分な量であり、かつ、前記石英ガラス板の下面と前記サンプルホルダーの上面とが接し、側面から見て目視しうる程度の隙間が生じない程度に多すぎない量とした。

【0075】サンプル上面が石英ガラス板で覆われることを考慮し、まず参考測定として、JIS標準色票YN-30（リファレンス側に用いたものと同じ）の上面が前記平面石英ガラスで覆われたものを前記測定機のサンプル側に設置して測定した。この結果、 $dL^* = +10.5$ 、 $da^* = -0.4$ 、 $db^* = +0.4$ であった。次に、測定対象粉末との比較基準物の値を測定するため、予備測定として、前記測定機のサンプル側に、JIS標準色票Y05-30B（マンセル値5R3/1）の上部が前記平面石英ガラスで覆われたものを設置して

18

測定した。この結果、 $dL^* = +9.3$ 、 $da^* = +2.3$ 、 $db^* = +1.9$ であった。

【0076】次に、本測定として、前記測定機のサンプル側に、前記粉末を上記の方法で設置して測定した。その結果、 $dL^* = +5.5$ 、 $da^* = +0.6$ 、 $db^* = +0.1$ であった。

【0077】この結果は、色相を表す da^* 及び db^* の値が1未満なので、色がほとんど無くグレー系統であり、また明度を表す dL^* の値については、前記JIS標準色票Y05-30Bの dL^* の値との差が-3.8であるので、前記JIS標準色票Y05-30Bよりも明るい（白っぽい）ことを示している。

【0078】この方法で測定したJIS標準色票Y05-30Bの da^* の値が+2.3であり、該粉末の da^* の値が+0.6であるので、該粉末の色相は、JIS標準色票Y05-30Bに比較し、赤方向の色度が低い。

【0079】該粉末を正極活物質として用い、次のようにして図2に示す容量約15Ahの角形非水電解質電池を作製した。

【0080】正極活物質である粉末、導電剤であるアセチレンブラック及び結着剤であるポリフッ化ビニリデン（PVDF）を重量比85 : 10 : 5で混合し、溶剤としてN-メチルピロリドンを加え、混練分散し正極塗布液を調製した。なお、前記ポリフッ化ビニリデンは固形分が溶解分散された溶解液を用い、固形分として重量換算した。前記正極塗布液を厚さ20 μm のアルミ箔集電体の両面に塗布し、全体の厚さを230 μm に調整し、6.3mAh/cm²の容量を持つ正極シートを作製した。前記正極シートを幅61mm、高さ107mmの形状に裁断して、シートの末端に厚さ20 μm 、幅10mmのアルミニウムリード板を取り付け、正極板7とした。

【0081】人造黒鉛（粒径6 μm ）を負極材料として用い、結着剤であるポリフッ化ビニリデン（PVDF）を前記負極材料に対して10重量%加え、溶剤としてN-メチルピロリドンを加え、混練分散し、負極塗布液を調製した。なお、前記ポリフッ化ビニリデンは固形分が溶解分散された溶解液を用い、固形分として重量換算した。前記負極塗布液を厚さ10 μm の銅箔集電体の両面に塗布し、全体の厚さを180 μm に調整し、7mAh/cm²の容量を持つ負極シートを作製した。前記負極シートを幅65mm、高さ111mmの形状に裁断して、シートの末端に厚さ10 μm 、幅10mmの銅リード板を取り付け、負極板9とした。

【0082】前記正極板7及び負極板9を150℃で12時間減圧乾燥した。次に、セパレータ8としての幅65mm、高さ111mmの袋形状に裁断したポリエチレン製微多孔膜の袋に前記正極板を挿入し、セパレータ8付き正極板7、負極板9の順でこれらを交互に積層し、

(11)

19

40枚のセパレータ8付き正極板7及び41枚の負極板9からなる極群を得た。

【0083】前記極群をポリエチレン樹脂からなる絶縁フィルムに包み込み、アルミニウム製の角形電槽10に収納し、安全弁1を有するアルミニウム製の蓋2に取り付けられた正極端子5及び負極端子4に、正極板7及び負極板9のリード板をそれぞれボルトによって接続した。次いで、レーザー抜けの防止板6を角形電槽10に埋め込んだ後、蓋2と電槽10を嵌合させた。なお、前記端子5、4と前記蓋2との間は、ポリプロピレン樹脂

からなるガスケットによって絶縁されている。

【0084】前記蓋2と電槽10とをレーザー溶接部3においてレーザー溶接し、前記電槽10の中に、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶剤に LiPF_6 を 1mol/l 溶解した電解液を65g注入し、封口した後、25℃において、1.5A、4.2V、15時間の定電流定電圧充電を行い、1.5A、終止電圧3Vの定電流放電を行った。このようにして、横70mm、高さ130mm（端子込み高さ136mm）、幅22mmの角形リチウム電池を得た。

【0085】（実施例2）硝酸マンガ、硝酸ニッケル及び硝酸コバルトを、 $\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}$ の原子比が2:2:1の割合となるように混合し、これを硝酸に加え、熱を加えながら攪拌し、完全に溶解させた。次に、硝酸を蒸発させ、混合塩を得た。該混合塩に水酸化リチウム粉末を添加し、ボールミルにて混合後、1000℃で12時間、酸素雰囲気下で焼成した後、分級して $D_{50}=20\mu\text{m}$ の粉末とした。BET法により測定した比表面積は $0.93\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0086】該粉末の $\text{CuK}\alpha$ 線によるエックス線回折測定の結果、実施例1と同様な層状構造とみられる結晶性の高い単相が合成できていることがわかった。元素分析の結果、該粉末の組成は $\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ であることがわかった。

【0087】該粉末の色相を実施例1と同様の方法で測定したところ、 $dL^*=+3.5$ 、 $da^*=-0.1$ 、 $db^*=+0.1$ となった。JIS標準色票Y05-30Bの da^* の値が+2.3であり、該粉末の da^* の値が-0.1であるので、該粉末の色相は、JIS標準色票Y05-30Bに比較し、赤方向の色度が低い。

【0088】該粉末を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして図2に示す容量約15Ahの角形リチウム電池を作製した。

【0089】（実施例3）硝酸マンガ、硝酸ニッケル及び硝酸コバルトを、 $\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}$ の原子比が1:1:1の割合となるように混合し、これを硝酸に加え、熱を加えながら攪拌し、完全に溶解させた。次に、硝酸を蒸発させ、混合塩を得た。該混合塩に水酸化リチウム粉末を添加し、ボールミルにて混合後、1000℃で12時間、酸素雰囲気下で焼成した後、分級して $D_{50}=20\mu\text{m}$ の粉末とした。BET法により測定した比表面積は $0.92\text{m}^2/\text{g}$ であった。

20

0 μm の粉末とした。BET法により測定した比表面積は $0.96\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0090】該粉末の $\text{CuK}\alpha$ 線によるエックス線回折測定の結果、実施例1と同様な層状構造とみられる結晶性の高い単相が合成できていることがわかった。元素分析の結果、該粉末の組成は $\text{LiMn}_{0.34}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ であることがわかった。

【0091】該粉末の色相を実施例1と同様の方法で測定したところ、 $dL^*=+2.0$ 、 $da^*=-0.2$ 、 $db^*=-0.2$ となった。JIS標準色票Y05-30Bの da^* の値が+2.3であり、該粉末の da^* の値が-0.2であるので、該粉末の色相は、JIS標準色票Y05-30Bに比較し、赤方向の色度が低い。

【0092】該粉末を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして図2に示す容量約15Ahの角形リチウム電池を作製した。

【0093】（実施例4）硝酸マンガ、硝酸ニッケル及び硝酸コバルトを、 $\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}$ の原子比が3:3:4の割合となるように混合し、これを硝酸に加え、熱を加えながら攪拌し、完全に溶解させた。次に、硝酸を蒸発させ、混合塩を得た。該混合塩に水酸化リチウム粉末を添加し、ボールミルにて混合後、1000℃で12時間、酸素雰囲気下で焼成した後、分級して $D_{50}=20\mu\text{m}$ の粉末とした。BET法により測定した比表面積は $0.92\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0094】該粉末の $\text{CuK}\alpha$ 線によるエックス線回折測定の結果、実施例1と同様な層状構造とみられる結晶性の高い単相が合成できていることがわかった。元素分析の結果、該粉末の組成は $\text{LiMn}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ であることがわかった。該粉末を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして図2に示す容量約15Ahの角形リチウム電池を作製した。

【0095】（実施例5）硝酸マンガ、硝酸ニッケル及び硝酸コバルトを、 $\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}$ の原子比が5:4:1の割合となるように混合し、これを硝酸に加え、熱を加えながら攪拌し、完全に溶解させた。次に、硝酸を蒸発させ、混合塩を得た。該混合塩に水酸化リチウム粉末を添加し、ボールミルにて混合後、1000℃で12時間、酸素雰囲気下で焼成した後、分級して $D_{50}=20\mu\text{m}$ の粉末とした。BET法により測定した比表面積は $0.92\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0096】該粉末の $\text{CuK}\alpha$ 線によるエックス線回折測定の結果、実施例1と同様な層状構造とみられる結晶性の高い単相が合成できていることがわかった。元素分析の結果、該粉末の組成は $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ であることがわかった。該粉末を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして図2に示す容量約15Ahの角形リチウム電池を作製した。

【0097】（実施例6）硝酸マンガ、硝酸ニッケル及び硝酸コバルトを、 $\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}$ の原子比が4:

(12)

21

5 : 1 の割合となるように混合し、これを硝酸に加え、熱を加えながら攪拌し、完全に溶解させた。次に、硝酸を蒸発させ、混合塩を得た。該混合塩に水酸化リチウム粉末を添加し、ボールミルにて混合後、1000℃で12時間、酸素雰囲気下で焼成した後、分級して $D_{50}=20\mu\text{m}$ の粉末とした。BET法により測定した比表面積は $0.93\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0098】該粉末のCuK α 線によるエックス線回折測定の結果、実施例1と同様な層状構造とみられる結晶性の高い単相が合成できていることがわかった。元素分析の結果、該粉末の組成は $\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ であることがわかった。該粉末を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして図2に示す容量約15Ahの角形リチウム電池を作製した。

【0099】（実施例7）硝酸マンガ、硝酸ニッケル及び硝酸コバルトを、 $\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}$ の原子比が9 : 9 : 2の割合となるように混合し、これを硝酸に加え、熱を加えながら攪拌し、完全に溶解させた。次に、硝酸を蒸発させ、混合塩を得た。該混合塩に水酸化リチウム粉末を添加し、ボールミルにて混合後、1000℃で20時間、酸素雰囲気下で焼成した後、分級して $D_{50}=20\mu\text{m}$ の粉末とした。BET法により測定した比表面積は $0.3\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0100】該粉末のCuK α 線によるエックス線回折測定の結果、実施例1と同様な層状構造とみられる結晶性の高い単相が合成できていることがわかった。元素分析の結果、該粉末の組成は $\text{LiMn}_{0.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ であることがわかった。該粉末を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして図2に示す容量約15Ahの角形リチウム電池を作製した。

【0101】（実施例8）硝酸マンガ、硝酸ニッケル及び硝酸コバルトを、 $\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}$ の原子比が9 : 9 : 2の割合となるように混合し、これを硝酸に加え、熱を加えながら攪拌し、完全に溶解させた。次に、硝酸を蒸発させ、混合塩を得た。該混合塩に水酸化リチウム粉末を添加し、ボールミルにて混合後、1000℃で5時間、酸素雰囲気下で焼成した後、分級して $D_{50}=5\mu\text{m}$ の粉末とした。BET法により測定した比表面積は $1.5\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0102】該粉末のCuK α 線によるエックス線回折測定の結果、実施例1と同様な層状構造とみられる結晶性の高い単相が合成できていることがわかった。元素分析の結果、該粉末の組成は $\text{LiMn}_{0.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ であることがわかった。該粉末を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして図2に示す容量約15Ahの角形リチウム電池を作製した。

【0103】（実施例9）硝酸マンガ、硝酸ニッケル及び硝酸コバルトを、 $\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}$ の原子比が9 : 9 : 2の割合となるように混合し、これを硝酸に加え、熱を加えながら攪拌し、完全に溶解させた。次に、硝酸

22

を蒸発させ、混合塩を得た。該混合塩に水酸化リチウム粉末を添加し、ボールミルにて混合後、1000℃で24時間、酸素雰囲気下で焼成した後、分級して $D_{50}=5\mu\text{m}$ の粉末とした。BET法により測定した比表面積は $0.25\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0104】該粉末のCuK α 線によるエックス線回折測定の結果、実施例1と同様な層状構造とみられる結晶性の高い単相が合成できていることがわかった。元素分析の結果、該粉末の組成は $\text{LiMn}_{0.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ であることがわかった。該粉末を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして図2に示す容量約15Ahの角形リチウム電池を作製した。

【0105】（実施例10）硝酸マンガ、硝酸ニッケル及び硝酸コバルトを、 $\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}$ の原子比が9 : 9 : 2の割合となるように混合し、これを硝酸に加え、熱を加えながら攪拌し、完全に溶解させた。次に、硝酸を蒸発させ、混合塩を得た。該混合塩に水酸化リチウム粉末を添加し、ボールミルにて混合後、1000℃で3時間、酸素雰囲気下で焼成した後、分級して $D_{50}=5\mu\text{m}$ の粉末とした。BET法により測定した比表面積は $2.0\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0106】該粉末のCuK α 線によるエックス線回折測定の結果、実施例1と同様な層状構造とみられる結晶性の高い単相が合成できていることがわかった。元素分析の結果、該粉末の組成は $\text{LiMn}_{0.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ であることがわかった。

【0107】該粉末の色相を実施例1と同様の方法で測定したところ、 $dL^*=+3.6$ 、 $da^*=+1.4$ 、 $db^*=+1.3$ となった。JIS標準色票Y05-30Bの da^* の値が+2.3であり、該粉末の da^* の値が+1.4であるので、該粉末の色相は、JIS標準色票Y05-30Bと比較し、赤方向の色度が低い。該粉末を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして図2に示す容量約15Ahの角形リチウム電池を作製した。

【0108】（実施例11）硝酸マンガ、硝酸ニッケル、硝酸コバルト及びホウ酸を、 $\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{B}$ の原子比が17 : 17 : 4 : 2の割合となるように混合し、これを硝酸に加え、熱を加えながら攪拌し、完全に溶解させた。次に、硝酸を蒸発させ、混合塩を得た。該混合塩に水酸化リチウム粉末を添加し、ボールミルにて混合後、1000℃で12時間、酸素雰囲気下で焼成した後、分級して $D_{50}=9.0\mu\text{m}$ の粉末とした。BET法により測定した比表面積は $0.9\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0109】該粉末のCuK α 線によるエックス線回折測定の結果、実施例1と同様な層状構造とみられる結晶性の高い単相が合成できていることがわかった。元素分析の結果、該粉末の組成は $\text{LiMn}_{0.425}\text{Ni}_{0.425}\text{Co}_{0.1}\text{B}_{0.05}\text{O}_2$ であることがわかった。該粉末を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして図2に

23

示す容量約15Ahの角形リチウム電池を作製した。

【0110】(実施例12) 硝酸マンガン、硝酸ニッケル、硝酸コバルト及び硝酸アルミニウムを、 $Mn:Ni:Co:Al$ の原子比が17:17:4:2の割合となるように混合し、これを硝酸に加え、熱を加えながら攪拌し、完全に溶解させた。次に、硝酸を蒸発させ、混合塩を得た。該混合塩に水酸化リチウム粉末を添加し、ボールミルにて混合後、1000℃で12時間、酸素雰囲気下で焼成した後、分級して $D_{50}=9.3\mu m$ の粉末とした。BET法により測定した比表面積は $0.9m^2/g$ であった。

【0111】該粉末のCuK α 線によるエックス線回折測定の結果、実施例1と同様な層状構造とみられる結晶性の高い単相が合成できていることがわかった。元素分析の結果、該粉末の組成は $LiMn_{0.425}Ni_{0.425}Co_{0.1}Al_{0.05}O_2$ であることがわかった。該粉末を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして図2に示す容量約15Ahの角形リチウム電池を作製した。

【0112】(実施例13) 硝酸マンガン、硝酸ニッケル、硝酸コバルト及び硝酸マグネシウムを、 $Mn:Ni:Co:Mg$ の原子比が17:17:4:2の割合となるように混合し、これを硝酸に加え、熱を加えながら攪拌し、完全に溶解させた。次に、硝酸を蒸発させ、混合塩を得た。該混合塩に水酸化リチウム粉末を添加し、ボールミルにて混合後、1000℃で12時間、酸素雰囲気下で焼成した後、分級して $D_{50}=9.3\mu m$ の粉末とした。BET法により測定した比表面積は $0.9m^2/g$ であった。

【0113】該粉末のCuK α 線によるエックス線回折測定の結果、実施例1と同様な層状構造とみられる結晶性の高い単相が合成できていることがわかった。元素分析の結果、該粉末の組成は $LiMn_{0.425}Ni_{0.425}Co_{0.1}Mg_{0.05}O_2$ であることがわかった。該粉末を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして図2に示す容量約15Ahの角形リチウム電池を作製した。

【0114】(実施例14) 硝酸マンガン、硝酸ニッケル、硝酸コバルト及び硝酸クロムを、 $Mn:Ni:Co:Cr$ の原子比が17:17:4:2の割合となるように混合し、これを硝酸に加え、熱を加えながら攪拌し、完全に溶解させた。次に、硝酸を蒸発させ、混合塩を得た。該混合塩に水酸化リチウム粉末を添加し、ボールミルにて混合後、1000℃で12時間、酸素雰囲気下で焼成した後、分級して $D_{50}=9.1\mu m$ の粉末とした。BET法により測定した比表面積は $0.9m^2/g$ であった。

【0115】該粉末のCuK α 線によるエックス線回折測定の結果、実施例1と同様な層状構造とみられる結晶性の高い単相が合成できていることがわかった。元素分析の結果、該粉末の組成は $LiMn_{0.425}Ni_{0.425}Co_{0.1}Cr_{0.05}O_2$ であることがわかった。該粉末を正極活

(13)

24

物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして図2に示す容量約15Ahの角形リチウム電池を作製した。

【0116】(実施例15) 硝酸マンガン、硝酸ニッケル、硝酸コバルト及び硝酸鉄を、 $Mn:Ni:Co:Fe$ の原子比が17:17:4:2の割合となるように混合し、これを硝酸に加え、熱を加えながら攪拌し、完全に溶解させた。次に、硝酸を蒸発させ、混合塩を得た。該混合塩に水酸化リチウム粉末を添加し、ボールミルにて混合後、1000℃で12時間、酸素雰囲気下で焼成した後、分級して $D_{50}=9.3\mu m$ の粉末とした。BET法により測定した比表面積は $0.9m^2/g$ であった。

【0117】該粉末のCuK α 線によるエックス線回折測定の結果、実施例1と同様な層状構造とみられる結晶性の高い単相が合成できていることがわかった。元素分析の結果、該粉末の組成は $LiMn_{0.425}Ni_{0.425}Co_{0.1}Fe_{0.05}O_2$ であることがわかった。該粉末を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして図2に示す容量約15Ahの角形リチウム電池を作製した。

【0118】(実施例16) 硝酸マンガン、硝酸ニッケル及び硝酸コバルトを、 $Mn:Ni:Co$ の原子比が9:9:2の割合となるように混合し、これを硝酸に加え、熱を加えながら攪拌し、完全に溶解させた。次に、硝酸を蒸発させ、混合塩を得た。該混合塩に水酸化リチウム粉末を添加し、ボールミルにて混合後、800℃、12時間、酸素雰囲気下で焼成した後、分級して $D_{50}=5\mu m$ の粉末とした。BET法により測定した比表面積は $3.5m^2/g$ であった。

【0119】該粉末のCuK α 線によるエックス線回折測定の結果、層状構造とみられる結晶性の高い単相が合成できていることがわかった。元素分析の結果、該粉末の組成は $LiMn_{0.45}Ni_{0.45}Co_{0.1}O_2$ であることがわかった。

【0120】該粉末の色相を実施例1と同様の方法で測定したところ、 $dL^*= -6.8$ 、 $da^*= +5.1$ 、 $db^*= +3.1$ となった。JIS標準色票Y05-30Bの da^* の値が+2.3であり、該粉末の da^* の値が+5.1であるので、該粉末の色相は、JIS標準色票Y05-30Bに比較し、赤方向の色度が高い。該粉末を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして図2に示す容量約15Ahの角形リチウム電池を作製した。

【0121】(比較例1) 硝酸マンガン、硝酸ニッケル及び硝酸コバルトを、 $Mn:Ni:Co$ の原子比が7:11:2の割合となるように混合し、これを硝酸に加え、熱を加えながら攪拌し、完全に溶解させた。次に、硝酸を蒸発させ、混合塩を得た。該混合塩に水酸化リチウム粉末を添加し、ボールミルにて混合後、1000℃で12時間、酸素雰囲気下で焼成した後、分級して $D_{50}=20\mu m$ の粉末とした。BET法により測定した比表

10

20

30

40

50

(14)

25

面積は $0.97\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0122】該粉末のCuK α 線によるエックス線回折測定の結果、実施例1と同様な層状構造とみられる結晶性の高い単相が合成できていることがわかった。元素分析の結果、該粉末の組成は $\text{LiMn}_{0.35}\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ であることがわかった。該粉末を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして図2に示す容量約15Ahの角形リチウム電池を作製した。

【0123】（比較例2）硝酸マンガンを、Mn：Niの原子比が1：1の割合となるように混合し、これを硝酸に加え、熱を加えながら攪拌し、完全に溶解させた。次に、硝酸を蒸発させ、混合塩を得た。該混合塩に水酸化リチウム粉末を添加し、ボールミルにて混合後、 1000°C で12時間、酸素雰囲気下で焼成した後、分級して $D_{50}=20\mu\text{m}$ の粉末とした。BET法により測定した比表面積は $0.98\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0124】該粉末のCuK α 線によるエックス線回折測定の結果、実施例1と同様な層状構造とみられる結晶性の高い単相が合成できていることがわかった。元素分析の結果、該粉末の組成は $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ であることがわかった。該粉末を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして図2に示す容量約15Ahの角形リチウム電池を作製した。

【0125】（比較例3）硝酸マンガンを、Mn：Ni：Coの原子比が1：1：1の割合となるように混合し、これを硝酸に加え、熱を加えながら攪拌し、完全に溶解させた。次に、硝酸を蒸発させ、混合塩を得た。該混合塩に水酸化リチウム粉末を添加し、ボールミルにて混合後、 1000°C で12時間、酸素雰囲気下で焼成した後、分級して $D_{50}=20\mu\text{m}$ の粉末とした。BET法により測定した比表面積は $0.90\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0126】該粉末のCuK α 線によるエックス線回折測定の結果、実施例1と同様な層状構造とみられる結晶性の高い単相が合成できていることがわかった。元素分析の結果、該粉末の組成は $\text{LiMn}_{0.275}\text{Ni}_{0.275}\text{Co}_{0.45}\text{O}_2$ であることがわかった。

【0127】該粉末を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして図2に示す容量約15Ahの角形リチウム電池を作製した。

【0128】（比較例4）硝酸マンガンを、Mn：Ni：Coの原子比が5：3：3の割合となるように混合し、これを硝酸に加え、熱を加えながら攪拌し、完全に溶解させた。次に、硝酸を蒸発させ、混合塩を得た。該混合塩に水酸化リチウム粉末を添加し、ボールミルにて混合後、 1000°C で12時間、酸素雰囲気下で焼成した後、分級して $D_{50}=20\mu\text{m}$ の粉末とした。BET法により測定した比表面積は $0.92\text{m}^2/\text{g}$ であった。

26

【0129】該粉末のCuK α 線によるエックス線回折測定の結果、実施例1と同様な層状構造とみられる結晶性の高い単相が合成できていることがわかった。元素分析の結果、該粉末の組成は $\text{LiMn}_{0.53}\text{Ni}_{0.37}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ であることがわかった。該粉末を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして図2に示す容量約15Ahの角形リチウム電池を作製した。

【0130】（比較例5）硝酸マンガンを硝酸に加え、熱を加えながら攪拌し、完全に溶解させた。次に、硝酸を蒸発させ、混合塩を得た。該混合塩に水酸化リチウム粉末を添加し、ボールミルにて混合後、 850°C で3時間、酸素雰囲気下で本焼成し、粉末を得た。該粉末のCuK α 線によるエックス線回折測定の結果、スピネル構造を有する結晶が合成できていることがわかった。元素分析の結果、該粉末の組成は $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ であることがわかった。該粉末を正極活物質として用いたこと以外は実施例1と同様にして図2に示す容量約15Ahの角形リチウム電池を作製した。

【0131】（電池性能試験）以上の各実施例及び比較例で作製した電池を用いて、温度 25°C で高率放電性能試験を行い、引き続き、充放電サイクル性能試験を行なった。

【0132】高率放電性能試験の条件は、充電は電流 7.5A （ 0.5It ）、 4.3V 、3時間の定電流定電圧充電とし、放電は電流 1.5A （ 0.1It ）または 30A （ 2It ）、終止電圧 3.0V の定電流放電とした。

【0133】充放電サイクル性能試験の条件は、充電は電流 7.5A （ 0.5It ）、 4.3V 、3時間の定電流定電圧充電とし、放電は電流 7.5A （ 0.5It ）、終止電圧 3.0V の定電流放電とした。充電後及び放電後には、それぞれ10分の休止モードを挿入した。

【0134】高率放電試験において、 30A の電流で放電したときの放電容量の、 1.5A の電流で放電したときの放電容量に対する比を高率放電性能値（％）とした。充放電サイクル性能試験において、放電容量が、前記充放電サイクル性能試験を開始した初期の放電容量に対して80％にまで低下したときのサイクル数をサイクル寿命とした。これらの性能試験の結果を表1及び2に示す。

【0135】（釘刺し試験）実施例1～6の電池に対し、 1.5A 、 4.2V で15時間の定電流定電圧充電を行い、電池の極板面に対して直交する方向に、直径 3mm の金属光沢を有する鉄釘を $100\text{mm}/\text{秒}$ の速度で、電池の2/3の厚さまで貫通させる釘刺し試験を行った。結果を表1及び2に併せて示す。

【0136】

【表1】

(15)

27

28

表1

実施例	焼成条件	組成(Li _{1-x} [Mn _{1-x} Ni _x Co _{1-x}] ₂ O ₂)	正極活性物質					電池性能				
			組成式の充足					比表面積 (m ² /g)	1.5A放電容量 (mAh/g)	高率放電容量 (mAh/g)	サイクル寿命	針刺し試験結果
			0 ≤ x ≤ 0.1	-0.1 ≤ x ≤ 0.5	0.5 ≤ x ≤ 1	0 ≤ x ≤ 0.1	0.1 ≤ x ≤ 0.5					
実施例1	1000℃ 12時間	LiMn _{0.48} Ni _{0.48} Co _{0.04} O ₂	○	○	○	○	○	0.8	160	113	71	80℃、破損・発火・白煙なし
実施例2	"	LiMn _{0.48} Ni _{0.48} Co _{0.04} O ₂	○	○	○	○	○	-0.1	165	120	73	"
実施例3	"	LiMn _{0.34} Ni _{0.34} Co _{0.32} O ₂	○	○	○	○	○	-0.2	165	135	82	80℃、破損・発火・白煙なし
実施例4	"	LiMn _{0.28} Ni _{0.28} Co _{0.44} O ₂	○	○	○	○	○	0.92	160	120	75	80℃、破損・発火・白煙なし
実施例5	"	LiMn _{0.28} Ni _{0.28} Co _{0.44} O ₂	○	○	○	○	○	0.92	155	101	65	50℃、破損・発火・白煙なし
実施例6	"	LiMn _{0.28} Ni _{0.28} Co _{0.44} O ₂	○	○	○	○	○	0.93	155	116	75	90℃、破損・発火・白煙なし
実施例7	1000℃ 20時間	LiMn _{0.48} Ni _{0.48} Co _{0.04} O ₂	○	○	○	○	○	0.3	180	112	70	
実施例8	1000℃ 5時間	"	○	○	○	○	○	1.5	160	114	71	
実施例9	1000℃ 24時間	"	○	○	○	○	○	0.25	180	94	59	
実施例10	1000℃ 3時間	"	○	○	○	○	○	+1.4	160	120	75	
実施例11	1000℃ 12時間	LiMn _{0.428} Ni _{0.428} Co _{0.144} O ₂	○	○	○	○	○	0.9	157	118	75	
実施例12	"	LiMn _{0.428} Ni _{0.428} Co _{0.144} O ₂	○	○	○	○	○	0.9	155	113	73	
実施例13	"	LiMn _{0.428} Ni _{0.428} Co _{0.144} O ₂	○	○	○	○	○	0.8	152	114	75	
実施例14	"	LiMn _{0.428} Ni _{0.428} Co _{0.144} O ₂	○	○	○	○	○	0.9	182	114	75	
実施例15	"	LiMn _{0.428} Ni _{0.428} Co _{0.144} O ₂	○	○	○	○	○	0.9	180	120	75	
実施例16	800℃ 12時間	LiMn _{0.48} Ni _{0.48} Co _{0.04} O ₂	○	○	○	○	○	+5.1	160	113	71	

【0137】

【表2】

(16)

29

表2	比較例	焼成条件	組成(Li _{1-x-y} Mn _x Ni _y Co _z M _b)O ₂	正極活物質					電池性能							
				固體式の充足					色相 deg	比表面積 (m ² /g)	1.5A放電容量 (mAh/g)	30A放電容量 (mAh/g)	高率放電性能 (%)	サイクル寿命	耐熱試験結果	
				0 ≤ a ≤ 0.1 y ≤ 0.1	-0.1 ≤ x - y ≤ 0.1	y ≤ x + z + b	0 < z ≤ 0.3 ≤ 0.4	x								y
比較例1	1000℃ 12時間	LiMn _{0.45} Ni _{0.45} Co _{0.1} O ₂	○	×	×	○	○	○	0.97	160	115	71	950	550℃、安全弁 作動、白煙		
比較例2	"	LiMn _{0.45} Ni _{0.45} O ₂	○	○	○	×	○	○	0.98	140	85	61	500	50℃、破裂・発 火・白煙発生		
比較例3	"	LiMn _{0.47} Ni _{0.47} Co _{0.06} O ₂	○	○	○	×	×	×	0.90	155	124	80	600	350℃、安全弁 作動、白煙		
比較例4	"	LiMn _{0.45} Ni _{0.47} Co _{0.1} O ₂	○	×	○	○	○	○	0.92	140	77	55	400	50℃、破裂・発 火・白煙発生		
比較例5	850℃ 3時間	Li _{1.05} Mn _{0.95} O ₄	○	×	○	×	○	×	0.90	118	94	80	350			

【0138】上記表1及び表2から、本発明の電池は、放電容量が大きく、良好な高率放電性能とサイクル性能を有し、安全性にも優れることが判る。以下、詳細に各実施例・比較例について考察する。

【0139】(Co成分の効果) Coを含有しない複合酸化物を正極活物質に用いた比較例2の電池に対し、Co成分を有するLi [Mn_xNi_yCo_z] O₂で表される複合酸化物を正極活物質に用いた実施例1～10の電池及び比較例1の電池では、いずれも放電容量が大幅に増加し、また結晶構造が安定になったためか、サイクル寿命が長いことが判る。

【0140】(y ≤ x + z + b, -0.1 ≤ x - y ≤ 0.1) Li [Mn_xNi_yCo_z] O₂で表され、比表面積がほぼ同じである複合酸化物を正極活物質に用いた実施例1～6の電池及び比較例1～4の電池について、組成比を変化させた効果を比較すると、放電特性及びサイ

30

クル寿命には大きな差はみられていない。

【0141】しかしながら、釘刺し試験の結果、Li (1+a) [Mn_xNi_yCo_zM_b] O₂で表される組成式において (y ≤ x + z + b, -0.1 ≤ x - y ≤ 0.1) を満たしている実施例1～6の電池では、電池側面部温度がもっとも大きい部分 (即ち釘刺し部にもっとも近い部分) で90℃まで上昇したものの、破裂、発火、白煙の発生は認められなかった。これに対し、(y ≤ x + z + b, -0.1 ≤ x - y ≤ 0.1) を満たしていない比較例1の電池1では側面部温度が550℃まで上昇し、安全弁が開弁し、白煙の発生を認めた。

【0142】(y ≤ x + z + b) の条件を満たしている実施例5及び6の電池と、比較例4の電池とを比較した場合、Mn含有量が大きい比較例4の電池も、温度上昇は大きい安全性が良好であり、破裂、発火、白煙の発生は認められなかった。しかし、Mn量が多く、(-0.1 ≤ x - y ≤ 0.1) を満たしていない比較例4の電池では、電池の内部抵抗が大きいものとなり、高率放電性能が低下する結果となった。

【0143】(0 < z ≤ 0.4, 0.3 ≤ x, 0.3 ≤ y) 実施例3及び4の電池と、比較例3の電池とを比較した場合、x : y : zの比が1 : 1 : 1に近い場合、165mAh/gの容量を示し、高率放電性能が改善されるものの、x及びyが0.3を下回った場合並びにzが0.4を越えた場合には、安全性に問題を生じ白煙発生に至った。

【0144】このように、Li (1+a) [Mn_xNi_yCo_zM_b] O₂で表される複合酸化物を構成する遷移金属元素の組成比率が変わることで、それを正極活物質に用いた電池の安全性が左右される原因としては、次のように推察される。即ち、Niは前記複合酸化物の層間を広げる効果があることから、複合酸化物が熱的に不安定なものとなる傾向があり、組成比率が大きくなるほどLiNiO₂の性質に近づき、容量が増加するものの、安全性が低下するものと思われる。一方、Mnは前記複合酸化物の層間を縮める効果があるため、上述したNiによる熱的不安定性を相殺する効果があると考えられる。また、Coは、熱的安定性の点では前記NiとMn中間を示すものと推測され、組成比率を変えても熱的安定性が大きく変動することがない為に、組成比率を高くすることによる問題は生じないものと思われる。

【0145】(比表面積の影響) 同じ組成式LiMn_{0.45}Ni_{0.45}Co_{0.1}O₂で表され、比表面積の異なる複合酸化物を正極活物質に用いた実施例1、7、8、9及び10の電池についてその性能を比較すると、比表面積が1.5m²/gを超えると、サイクル性能が低下する傾向があり、また、比表面積が0.3m²/gを下回ると、高率放電性能が悪くなる傾向があることが判る。このことから、複合酸化物の比表面積の値を0.3m²/g以上1.5m²/g以下とすることで、良好なサイク

(17)

31

ル性能と高い高率放電性能を兼ね備える非水電解質二次電池を提供できる。

【0146】なお、高率放電性能が良好であるといわれているスピネル構造を有するマンガン酸化物を用いた比較例3の電池では、高率放電特性値が80%と予想通りの値を示しているため、本実験の電池系における電池特性の律速が電解液や負極等、正極以外の構成要素にはないことが確認できる。

【0147】(異種元素成分の効果) Ni、Mn、Co以外の異種元素Mを組成に加えた $\text{LiMn}_{0.425}\text{Ni}_{0.425}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ の組成式で表される複合酸化物を正極活物質に用いた実施例11~15の電池では、異種元素Mを添加していない実施例1の電池に比べて、高率放電性能値がいずれも向上していることが判る。この作用効果については必ずしも明らかではないが、Ni、Mnと異なる少量の元素による置換は、リチウムイオン移動を改善させる効果があるものと考えられる。

【0148】ところで、ホウ素を添加した実施例11の電池を解体し、電池を構成する各構成要素について元素分析を行った結果、負極からホウ素が検出された。このことから、合成時に添加したホウ素は、Mn及びNiと置換して構造を安定化させる効果よりも、むしろ、正極活物質粒子から溶出し、正極表面の状態を活性に変え、高率放電性能を向上させる効果を発現するものと考えられる。

【0149】尚、 $a > 0$ としてLiをリッチにした $\text{Li}_{1.1}[\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2]$ について、同様な評価を行った結果、他の異種元素の場合と同様に、特性が改善できる効果を確認した。Liをリッチにした場合、高温での焼成時に結晶の成長がしやすくなる傾向が得られており、焼成時間を短縮できるといった効果も確認できている。したがって、Liをリッチにした場合、Liイオン移動をしやすくする効果に加え、焼成時の結晶化を助ける効果があるものと考えられる。

【0150】上記実施例においては、正極活物質における主構成物質に $\text{Li}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2]$ 、 $\text{Li}[\text{Mn}_{0.425}\text{Ni}_{0.425}\text{Co}_{0.1}\text{B}_{0.05}\text{O}_2]$ 、 $\text{Li}[\text{Mn}_{0.425}\text{Ni}_{0.425}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2]$ 、 $\text{Li}[\text{Mn}_{0.425}\text{Ni}_{0.425}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2]$ 、 $\text{Li}[\text{Mn}_{0.425}\text{Ni}_{0.425}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2]$ 、 $\text{Li}[\text{Mn}_{0.425}\text{Ni}_{0.425}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2]$ 、 $\text{Li}_{1.1}[\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2]$ を用いた電池を記載したが、その他の元素を用いた場合についても同様な効果が得られることが確認されている。

【0151】(色相の効果) 同じ組成式 $\text{LiMn}_{0.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ で表され、色相の異なる複合酸化物を正極活物質に用いた実施例1、10及び16の電池について電池性能を比較すると、焼成温度を800℃とした実施例16の電池に用いた粉末はこげ茶色の外観を呈しており、JIS標準色票Y05-30B(マンセル値5

32

R3/1)と比較した場合、前記標準色票の $d a^*$ 値の値+2.3に対し、実施例16の電池に用いた複合酸化物粉末の $d a^*$ 値の値は+5.1であり、赤色が強い。この様に、赤方向の色度が高い複合酸化物を用いると、放電容量が低くなり、サイクル寿命も短くなる傾向があることが判る。

【0152】また、実施例10の電池に用いた粉末もこげ茶色の外観を呈していたが、JIS標準色票Y05-30B(マンセル値5R3/1)と比較した場合、前記標準色票の $d a^*$ 値+2.3に対し、実施例10の電池に用いた粉末の $d a^*$ 値の値は+1.4であった。そのため、実施例1の電池よりは劣り、サイクル寿命がやや短いものの、実施例16の電池よりは高容量を維持することが判る。

【0153】この様に、赤色が強く示される粉末を用いた電池では、サイクル寿命性能が低下する傾向を得た。また、JIS標準色票Y05-30B(マンセル値5R3/1)に比較し、より赤色が強い場合、特に容量が大幅に低下する傾向を得た。色相の赤色が強くなるとサイクル寿命性能が低下する原因としては、必ずしも明らかではないが、焼成が充分でなく、原料に用いた2価のMnが残存していることが原因の一つとして考えられる。あるいは、何らかの原因で4価のMnを含む相が不純物として生成していることも原因の一つとして考えられる。この為、生成した結晶に構造的な歪みを生じサイクル寿命性能を低下させるものと考えられる。

【0154】尚、 a が0より小さい場合、赤色が強くなり容量の低下とサイクル寿命性能の低下を示すことがわかった。これも、同様な原因によるものと考えられる。

【0155】(焼成条件の効果) 実施例1の焼成条件を基準として、いくつかの焼成条件を変化させながら、得られた粉末の色相と電池性能との関係について検討を進めた結果、焼成温度が1000℃を下回ると、JIS標準色票Y05-30B(マンセル値5R3/1)と比較して赤色が強くなり、上述したようにサイクル寿命の低下が見られる。この傾向は、焼成温度が900℃より下回った場合、特に顕著に現れる傾向がみられた。

【0156】また、焼成温度が1100℃を越えた場合、初期容量が低下する傾向がみられた。これは結晶構造に酸素欠損が発生するためと考えられる。このような現象を避けるためには、焼成終了時、焼成温度から常温への降温過程に5時間以上をかけ、緩やかな降温を行うことで避けることができるが、生産性やエネルギー消費等を考慮すれば、前記焼成温度は1100℃以下であることが好ましい。

【0157】また、実施例8~16について、前記した釘刺し試験を行った結果、電池側面部温度が、50℃~90℃の範囲で上昇したものの、破裂、発火、白煙の発生は認められなかった。さらに、上記実施例には記載しなかったが、前記焼成温度を1000℃とし、焼成時間

(18)

33

を3時間未満とした場合、金属元素の再配列による均一化が起こらないためか、CuK α 線によるエックス線回折図における各ピークの半値幅が大きいものとなった。この焼成品を用いた電池は、同一焼成温度で焼成時間を12時間としたものに比べ、充電容量には大きな差がみられないものの、放電容量が20%程度低下する結果となった。したがって、焼成時間は3時間以上とすることが好ましい。

【0158】

【発明の効果】請求項1に係る正極活物質は、組成式 $Li(1+a)[Mn_xNi_yCo_zMb]O_2$ (MはMn、Ni、Co、Li以外の元素) で表され、前記組成式中の係数が上記関係式を満たす複合酸化物を含有しているため、高率充放電性能及び充放電サイクル性能に優れ、高い安全性を有する高エネルギー密度の非水電解質二次電池を作製可能な正極活物質を提供できる。

【0159】また、請求項2に係る正極活物質は、複合酸化物が、900℃以上1100℃以下の温度で3時間以上焼成されて得られたものであるため、特に初期容量と充放電サイクル性能とに優れた非水電解質二次電池を作製可能な正極活物質を提供できる。

【0160】また、請求項3に係る正極活物質は、Mが、B、Al、Mg、Cr及びFeからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であるため、特に高率放電性能に優れた非水電解質二次電池を作製可能な正極活物質を提供できる。

【0161】また、請求項4に係る正極活物質は、複合酸化物のBET法による比表面積が、0.3~1.5m²/gであるため、特に高率放電特性と充放電サイクル性能とに優れた非水電解質二次電池を作製可能な正極活物質を提供できる。

【0162】また、請求項5に係る正極活物質は、複合酸化物が、CuK α 線を使用した粉末エックス線回折図

34

の2 θ が18.6 \pm 1°、36.6 \pm 1°、37.8 \pm 1°、38.2 \pm 1°、44.3 \pm 1°、48.4 \pm 1°、58.4 \pm 1°、64.2 \pm 1°、64.8 \pm 1°、68.8 \pm 1°にピークを有する結晶構造であるため、特に充放電サイクル性能に優れた非水電解質二次電池を作製可能な正極活物質を提供できる。

【0163】また、請求項6に係る正極活物質は、複合酸化物の色相が、JIS標準色票Y05-30Bに比較し、赤方向の色度が低いので、特に充放電の容量が確実に確保された非水電解質二次電池を作製可能な正極活物質を提供できる。

【0164】また、請求項7に係る非水電解質二次電池によれば、本発明に係る正極活物質を主要構成成分とする正極、セパレータ及び負極を具備することを特徴としているため、高率充放電性能及び充放電サイクル性能に優れ、高い安全性を有する高エネルギー密度の非水電解質二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

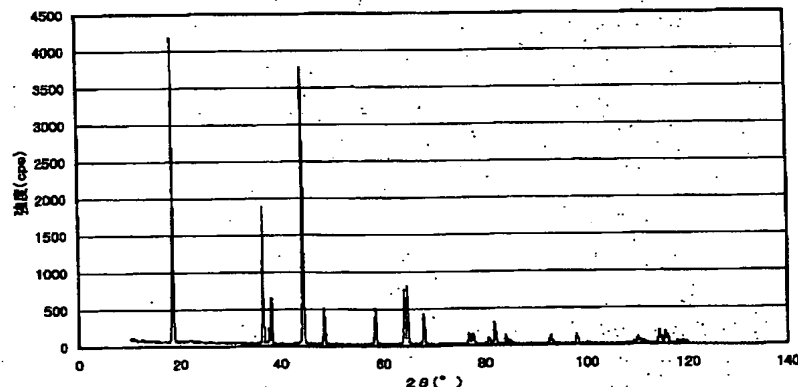
【図1】実施例1で使用した複合酸化物のエックス線回折図である。

【図2】実施例の非水電解質電池の一部断面図である。

【符号の説明】

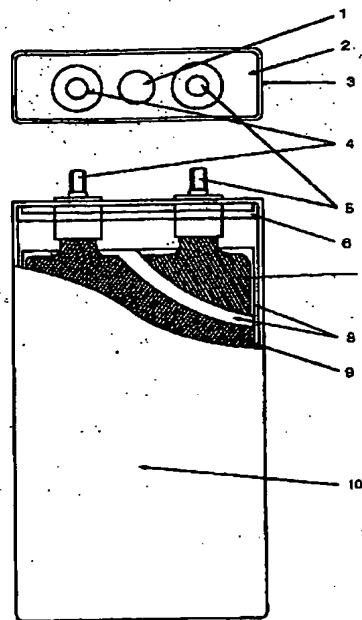
- 1 安全弁
- 2 蓋
- 3 レーザー溶接部
- 4 負極端子
- 5 正極端子
- 6 防止板
- 7 正極板
- 8 セパレータ
- 9 負極板
- 10 電槽

【図1】



(19)

【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 油布 宏
大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号 株
式会社ユアサコーポレーション内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AJ12 AK03
AL07 AM03 AM05 AM07 BJ02
BJ12 CJ02 DJ17 HJ00 HJ02
HJ07 HJ13 HJ14
5H050 AA02 AA07 AA08 AA15 BA17
CA08 CA09 CB08 FA02 FA19
GA02 HA00 HA02 HA07 HA13
HA14 HA20

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.